

(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 928 607 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
14.07.1999 Bulletin 1999/28

(51) Int Cl. 6: A61K 7/032, A61K 7/48

(21) Numéro de dépôt: 98403146.8

(22) Date de dépôt: 14.12.1998

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 31.12.1997 FR 9716806

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- Piot, Bertrand  
92250 La Garenne Colombes (FR)

- Debert, Danièle  
91600 Savigny-sur-Orge (FR)
- Bodelin-Lecomte, Sophie  
92170 Vanves (FR)

(74) Mandataire: Lhoste, Catherine  
L'OREAL,  
D.P.I.,  
6, rue Bertrand Sincholle  
92585 Clichy Cédex (FR)

## (54) Mascara comprenant un mélange de cires dures et de polymère filmogène

(57) L'invention a pour objet l'utilisation d'une composition de mascara pour recouber et épaisseur les cils, ladite composition comprenant :

- une émulsion cires-dans-eau d'au moins une cire dure I, ou un mélange de cire I, ayant un point de fusion allant de 77 °C à 110 °C, ladite cire I, ou leur mélange, étant présent en une teneur d'au moins

10 % en poids par rapport au poids total de la composition, ladite cire, ou leur mélange, étant sous forme de particules ayant une taille au moins supérieure ou égale à 1 µm,

- au moins 0,1 % en poids d'un système polymérique contenant un polymère filmogène, ledit système polymérique étant apte à former un film produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %.

EP 0 928 607 A1

**Description**

[0001] La présente invention a pour objet l'utilisation d'une composition de mascara, comprenant un mélange de cires et de polymère filmogène pour recourber et épaisser les fibres kératiniques, notamment les cils ou les pointes des cheveux. Elle a aussi pour objet une composition de mascara comprenant un mélange de cires et un polymère filmogène.

[0002] Il est d'usage courant de réaliser des compositions de mascara contenant au moins une cire. Toutefois, celle-ci n'est jamais utilisée seule, car le maquillage avec de telles compositions s'avère très médiocre conduisant à la formation sur les cils d'un film non homogène qui se traduit par la formation de pellicules craquantes, immédiatement après le séchage.

[0003] Il est également connu selon les demandes WO 96/36323 et WO 96/33690 d'associer une cire et un polymère filmogène dans une composition de mascara. Toutefois, une telle association ne permet pas de bien recourber les cils, ni d'obtenir un maquillage épais des cils.

[0004] Il a aussi été proposé dans les demandes EP-A-557196 et EP-A-639371 des compositions de mascara contenant des microdispersions de cires associées à des polymères filmogènes. Toutefois, de telles compositions ne permettent pas d'obtenir un maquillage épais des cils : de tels mascaras sont donc peu chargeant.

[0005] L'invention a pour but de proposer une composition cosmétique permettant un recouvrement amélioré des cils et l'obtention de cils chargés en maquillage. L'invention a pour but également de proposer une composition conférant un recouvrement instantané des cils, durable dans le temps et constituant un maquillage bien toléré par les yeux sensibles.

[0006] La demanderesse a maintenant constaté de façon surprenante qu'un tel maquillage des cils pouvait être obtenu en utilisant une association de cires et de polymères filmogènes particuliers.

[0007] Ainsi, un objet de l'invention est l'utilisation d'une composition de mascara pour recourber et épaisser les fibres kératiniques, notamment les cils, comprenant

- (i) une émulsion cires-dans-eau d'au moins une cire I, ou un mélange de cires I, ayant une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 7,5 et un point de fusion allant de 70 °C à 110 °C, ladite cire I étant au moins une cire (Ia, Ib) ayant un point de fusion allant de 77 °C à 110 °C, ladite cire I, ou leurs mélanges, étant présent en une teneur d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, la cire, ou leur mélange, étant sous forme de particules ayant une taille au moins supérieure ou égale à 1 µm,
- (ii) au moins 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un système polymérique contenant un polymère filmogène, ledit système polymérique étant apte à former un film produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %.

[0008] Un autre objet de l'invention est une composition de mascara comprenant :

- (i) une émulsion cires-dans-eau d'au moins un mélange de cires I, dites cires dures, ayant une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 7,5 et un point de fusion allant de 70 °C à 110 °C, ledit mélange de cires I contenant au moins une première cire (Ia) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 77 °C et inférieur à 83 °C, une deuxième cire (Ib) ayant un point de fusion allant de 83 °C à 110 °C, et une troisième cire (Ic) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 70 °C et inférieur à 77 °C, ledit mélange de cires I étant présent en une teneur d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, ledit mélange de cires I étant sous forme de particules ayant une taille au moins supérieure ou égale à 1 µm,
- (ii) 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un système polymérique contenant un polymère filmogène, ledit système polymérique étant apte à former un film produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %.

[0009] Un autre objet de l'invention est un produit de mascara comprenant un réservoir contenant une composition de mascara telle que définie précédemment, et muni d'un système d'application de la composition sur les fibres kératiniques, notamment les cils.

[0010] Un autre objet de l'invention est un procédé de maquillage des fibres kératiniques, notamment des cils, consistant à appliquer sur les fibres kératiniques une composition telle que définie précédemment.

[0011] Selon l'invention, les cires sont sous forme de particules ayant de préférence une taille supérieure ou égale à 1,5 µm, notamment allant de 1,5 à 10 µm, et mieux allant de 1,5 µm à 3,5 µm.

[0012] Par cire dure (ou cire (I)), on entend une cire ayant un point de fusion allant de 70 °C à 110 °C et une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 7,5. La pénétrabilité à l'aiguille des cires est déterminée selon la norme française NF T 60-123 ou la norme américaine ASTM D 1321, à la température de 25 °C. Selon ces normes, la pénétrabilité à l'aiguille est la mesure de la profondeur, exprimée en dixièmes de millimètre, à laquelle une aiguille normalisée, pesant

- 2,5 g disposée dans un équipage mobile pesant 97,5 g et placée sur la cire à tester, pendant 5 secondes, pénètre dans la cire.
- [0013] Les cires I utilisées conformément à l'invention peuvent être choisies parmi les cires d'origine animale, les cires d'origine végétale, les cires d'origine minérale, les cires synthétiques et les fractions diverses de cires d'origine naturelle, toutes ces cires présentant les deux caractéristiques (pénétrabilité à l'aiguille, point de fusion) indiquées ci-dessus.
- [0014].. Les cires (I) peuvent être choisies notamment parmi la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire d'Ouricuri, la cire de Candellila, les cires de Monatan, la cire de canne à sucre, certaines cires de polyéthylène qui répondent aux critères des cires I.
- [0015] Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre une quantité du mélange de cires I allant de 10 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 13 % à 25 %, et mieux au moins 15 % et notamment de 15 % à 20 %.
- [0016] La cire I ou le mélange de cires I, peut comprendre au moins une première cire (la) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 77 °C et inférieur à 83 °C. Une telle cire peut être par exemple la cire de son de riz.
- [0017] La cire I ou le mélange de cires I peut comprendre également au moins une deuxième cire (lb) ayant un point de fusion allant de 83 °C à 110 °C. Cette deuxième cire (lb) peut être utilisée seule dans le mélange de cires I ou être associée à la cire (la). Une telle cire (lb) peut être par exemple la cire de Carnauba, la cire d'Ouricuri, les cires de Montan. On utilise de préférence la cire de Carnauba.
- [0018] La cire I ou le mélange de cires I peut comprendre en outre une troisième cire (lc) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 70 °C et inférieur à 77 °C. Une telle cire peut être par exemple la cire de Candelilla.
- [0019] Pour l'utilisation selon l'invention, la composition de mascara comprend de préférence un mélange de cires I contenant au moins une première cire (la) et au moins une deuxième cire (lb) telles que définies précédemment.
- [0020] Ledit mélange de cires I peut comprendre de 35 % à 65 % en poids de cire (la), par rapport au poids total dudit mélange de cires I, et de 65 % à 35 % en poids de cire (lb).
- [0021] De manière préférée, ledit mélange de cires I peut comprendre en plus des première et deuxième cires (la, lb), une troisième cire (lc) telle que définie précédemment. Cette troisième cire peut être présente dans la composition en une teneur allant de 5 % à 20 % en poids, par rapport au poids total du mélange de cires I.
- [0022] Avantageusement, les première, deuxième et troisième cires (la, lb, lc) peuvent être présentes dans la composition selon un rapport pondéral (poids/poids total de cires I) allant respectivement de :
- cire (la) : 0,35 à 0,5,
  - cire (lb) : 0,35 à 0,5,
  - cire (lc) : 0,05 à 0,2.
- [0023] Pour l'utilisation selon l'invention, la composition comprend en plus du mélange de cire I au moins un système polymérique apte à former un film produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 %, à 30°C sous une humidité relative de 40 %, de préférence de plus de 1,2 % et mieux de plus de 1,5 %. Cette rétraction est mesurée au dermomètre, selon la méthode décrite ci-après. De tels polymères confèrent un très bon recouvrement aux cils.
- [0024] Par « système polymérique », on entend soit un polymère seul soit un polymère associé à au moins un autre polymère soit un polymère associé à au moins un agent plastifiant de façon à obtenir les caractéristiques mécaniques recherchées.
- [0025] Par « apte à former un film », on entend un système polymérique permettant de former un film : lorsqu'on l'étale sur du verre, le système polymérique doit sécher sans se craquer.
- [0026] Le polymère filmogène du système polymérique selon l'invention peut être un polymère d'origine naturelle ou un polymère synthétique. Le polymère filmogène peut être notamment un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible.
- [0027] Par polymère d'origine naturelle, on entend les polymères d'origine végétale, d'origine animale.
- [0028] Comme polymères d'origine végétale, on peut citer notamment les protéines et hydrolysats de protéines, et plus particulièrement les extraits de céréales, de légumineuses et d'oléagineuses, tels que les extraits de blé, de maïs, de seigle, de froment, de sarrasin, de sésame, d'épeautre, de pois, de fève, de lentille, de soja et de lupin.
- [0029] Comme polymère d'origine animale, on peut utiliser des polymères issus des carapaces d'insectes ou crustacés. On peut citer par exemple la chitine et ses dérivés, notamment le chitosane qui est un dérivé déacétylé de la chitine, ainsi que les dérivés du chitosane tels que l'hydroxypropylchitosane, le dérivé succinylé de chitosane, le lactate de chitosane, le glutamate de chitosane, le succinamide de carboxyméthylchitosane.
- [0030] Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis par exemple parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les dérivés cellulosaques.
- [0031] Comme polymères d'origine naturelle hydrosolubles appropriés, on peut citer l'hydroxypropyl chitosane vendu

sous la dénomination "HPCH powder" par la société ICHIMARU PHARCOS, l'hydrolysat de protéine de blé vendu sous la dénomination "Tritisol" par la société Croda (ayant un poids moléculaire d'environ 250 000 daltons).

[0032] Les polymères synthétiques peuvent être de type polycondensat ou de type radicalaire.

5 [0033] Comme polycondensats, on peut citer les polyuréthannes anioniques, cationiques, non ioniques ou ampho-tères, les polyuréthannes-acryliques, les polyuréthannes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthannes, les polyéther-polyuréthannes, les polyurée-uréthanes, les polyurées, les sulfopolyesters (qui sont décrits notamment dans les brevets US-A-3734874, US-A-4233196, US-A-4304901) et leurs mélanges.

[0034] Comme polymères radicalaires, on peut citer les polymères acryliques, les copolymères acrylique/styrène, les copolymères vinyliques comme les copolymères d'esters vinyliques.

10 [0035] Comme polymère synthétique approprié, on peut citer notamment les dispersions de polyester-polyuréthane, commercialisées sous les dénominations "Sancure 2060" (polyester-polyuréthane), "Sancure 815" (polyester-polyuréthane) ou bien encore les sulfopolyesters à base d'isophthalate/sulfoisophthalate, et plus particulièrement les sulfopolyesters obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophthalique, acide sulfoisophthalique, notamment ceux commercialisés sous les dénominations AQ55S par la société EASTMAN.

15 [0036] Lorsque le polymère filmogène ne permet pas d'obtenir seul un film ayant les caractéristiques mentionnées précédemment, il est possible d'ajouter un composé dont la fonction est de modifier les propriétés du polymère filmogène pour obtenir le système polymérique souhaité. Aussi, selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, ledit système polymérique peut comprendre au moins un agent auxiliaire de filmification permettant d'obtenir un film ayant les caractéristiques telles que décrites précédemment. L'agent auxiliaire de filmification permet notamment d'obtenir un film permettant d'obtenir un bon recouvrement des cils.

20 Dans ce cas, le système polymérique comprend un mélange d'un ou plusieurs polymères filmogènes et d'au moins un agent auxiliaire de filmification.

[0037] Un tel agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et être notamment choisi parmi les agents plastifiants.

25 En outre, lorsque le système polymérique selon l'invention comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène, l'agent auxiliaire de filmification peut aussi être choisi parmi les agents de coalescence. Cet agent auxiliaire peut être hydrosoluble ou insoluble dans l'eau et peut éventuellement se présenter sous forme de dispersion aqueuse.

En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange, les plastifiants ou agents de coalescence usuels, tels que:

- 30 - les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther ou encore le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;
- 35 - les esters de glycérol,
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther, le propylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol méthyléther et le diéthylène glycol méthyléther, le propylène glycol butyléther,
- 40 - des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébaçates,
- des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone,
- des polymères hydrosolubles ayant une température de transition vitreuse faible, inférieure à 25°C, de préférence inférieure à 15°C.

45 [0038] La quantité d'agent auxiliaire de filmification peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à obtenir un système polymérique conduisant à un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition des propriétés cosmétiquement acceptables.

[0039] La composition peut comprendre de 0,1 % à 10 % en poids, de préférence de 0,3 % à 7 %, de matière sèche de polymères filmogènes, par rapport au poids total de la composition.

50 [0040] Le système polymérique utilisé (polymère(s) ou polymère et plastifiant) selon l'invention peut être notamment présent en une quantité de matière active (M.A.) allant de 0,1 à 15 %, et mieux de 0,3 à 10 % du poids total de la composition.

[0041] En outre, la composition pour l'utilisation selon l'invention peut comprendre au moins une cire II, dite cire molle, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 50 °C et inférieur à 70 °C, et une pénétrabilité à l'aiguille supérieure à 7,5, et de préférence inférieure ou égale à 217, mesurée selon les conditions définies précédemment pour les cires I. Cette cire II permet notamment d'assouplir le maquillage déposé sur les cils.

55 [0042] Ces cires II peuvent être notamment choisies parmi la cire d'abeilles, les cires de lanoline, les cires de paraffine, les cires de cérasine, les cires microcristallines, les ozokérites, les spermaceti, certaines cires de polyéthylène

de poids moléculaire tel qu'elles répondent aux critères des cires II, les huiles végétales hydrogénées.

[0043] Parmi les huiles végétales hydrogénées, on peut citer les cires de jojoba hydrogénées et les huiles hydrogénées qui sont obtenues par hydrogénéation catalytique de corps gras composés de chaîne grasse linéaire ou non en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> et qui ont les qualités correspondant à la définition des cires. On peut citer notamment l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et la lanoline hydrogénée.

5 [0044] Avantageusement, les cires I et les cires II sont présentes dans la composition selon un rapport pondéral cires I / cire II pouvant aller de 2 à 5, et de préférence de 2,5 à 3,5.

[0045] La composition pour l'utilisation selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 20 %.  
10 Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

[0046] Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans les compositions selon l'invention sont:

- 15 - parmi les tensioactifs non-ioniques: les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylque ou cétylstéarylque polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés.  
20 - parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins.

[0047] On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau.

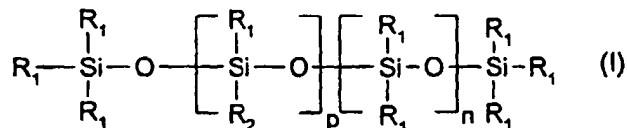
[0048] Dans la composition selon l'invention, l'eau peut représenter avantageusement de 30 à 80% en poids du poids total de la composition.

25 [0049] En outre, la composition peut comprendre au moins un agent épaisseur, de préférence de nature hydrophile. Celui-ci peut par exemple être choisi parmi les polymères carboxyvinylques (carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides, les gommes naturelles et les argiles.

[0050] La composition peut comprendre avantageusement un tensioactif siliconé ayant un HLB allant de 8 à 16. De 30 préférence, un tel tensioactif est un diméthicone copolyol. Lorsque la composition selon l'invention est déposée sur les cils, le tensioactif siliconé permet une meilleure tenue dans le temps et une meilleure résistance aux sollicitations mécaniques de la composition ainsi déposée.

Les diméthicone copolys peuvent être choisis parmi les composés de formule générale (I) :

35



formule dans laquelle :

- 45 - R<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ou un radical phényle,  
- R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent -(C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>)-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>b</sub>-OR<sub>3</sub>,  
- R<sub>3</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical acyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de carbone,  
50 - n varie de 0 à 1000,  
- p varie de 1 à 30,  
- a varie de 0 à 50,  
- b varie de 0 à 50,  
- a + b est supérieur ou égal à 1,  
55 - x varie de 1 à 5,  
- le poids moléculaire moyen en nombre étant supérieur ou égal à 15000 et de préférence compris entre 25000 et 75000.

[0051] De façon préférentielle, on utilise les silicones oxyalkylénées de formule générale (I) qui répondent à au moins une des, et de préférence à toutes les, conditions suivantes :

- $R_1$  désigne le radical méthyle.
- 5 -  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical acétyle, et de préférence hydrogène.
- $\rho$  varie de 8 à 20.
- a est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30.
- b est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30.
- x est égal à 2 ou 3.
- 10 - n varie de 20 à 600, de préférence de 50 à 500 et encore plus particulièrement de 100 à 300.

De telles silicones sont par exemple décrites dans le brevet US-4,311,695 qui est inclus à titre de référence.

[0052] Des diméthicones copolyols ont en particulier été présentés par la société DOW CORNING lors du 17ème congrès international de l'I.F.S.C.C. d'octobre 1992 et rapportés dans l'article "Water-soluble dimethicone copolyol waxes for personal care industry" de Linda Madore et al., pages 1 à 3.

Ces diméthicones copolyols sont des polydiméthylsiloxanes (PDMS) comportant une ou plusieurs fonctions éthers, solubles dans l'eau (oxyalkylène, notamment oxyéthylène et/ou oxypropylène).

De tels diméthicones copolyols sont notamment vendus par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ABIL B8851 ou ABIL 888183. On peut citer aussi les composés KF 351 à 354 et KF 615 A vendus par la société SHIN ETSU 20 ou la DMC 6038 de la société WACKER.

Les dérivés de diméthicones copolyols utilisables peuvent être en particulier les diméthicones copolyols à groupement phosphate, sulfate, chlorure de myristamide propyldiméthylammonium, stéarate, amine, glycomodifié, etc. On peut utiliser comme dérivés de diméthicones copolyols notamment les composés vendus par la société SILTECH sous la dénomination Silphos A100, Siltech amine 65, Silwax WDIS, myristamido silicone quat, ou par la société PHOENIX 25 sous la dénomination Pecosil PS 100.

On peut également utiliser les dérivés vendus par la société WACKER sous la dénomination VP 1661, ou par la société DOW CORNING sous la dénomination 2501 cosmetic wax. On peut encore utiliser les dérivés vendus par la société WACKER sous la dénomination VP 1661, ou par la société DOW CORNING sous la dénomination 2501 cosmetic wax.

Les silicones les plus particulièrement préférées sont par exemple celles vendues par la société DOW CORNING sous 30 la dénomination commerciale Q2-5220 et par la société RHONE POULENC sous la dénomination MIRASIL DMCO.

[0053] La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les huiles, les silicones, les agents de cohésion ainsi que les agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique, les charges, les pigments, les émollients, habituellement utilisés en quantités comprises entre 1 et 10% ; les 35 conservateurs.

[0054] La composition selon l'invention est destiné à un produit de mascara comprenant un réservoir, contenant ladite composition de mascara, et un système d'application de ladite composition sur les fibres kératiniques, notamment les cils. Le réservoir est muni de façon connue d'une ouverture dans laquelle est logée un système d'essorage. Le système d'application comporte une tige munie à une première extrémité d'une brosse et à une deuxième extrémité 40 d'un bouchon destiné à fermer le réservoir. Un tel conditionnement est notamment illustré à la figure 7 de la demande EP-A-611170 qui est incorporée à titre de référence.

[0055] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### Méthode de mesure de rétraction :

[0056] Le principe consiste à mesurer avant traitement et après traitement la longueur d'une éprouvette de stratum cornéum isolé et de déterminer le pourcentage de rétraction de l'éprouvette.

[0057] On utilise des éprouvettes de 1 cm X 0,4 cm de stratum cornéum d'épaisseur allant de 10 à 20 µm disposées sur l'extensiomètre MTT 610 commercialisé par la société DIASTRON.

50 [0058] L'éprouvette est placée entre 2 mâchoires puis laissée pendant 12 heures dans une atmosphère à 30 °C et 40 % d'humidité relative.

[0059] On tracte à la vitesse de 2 mm/minute l'éprouvette d'une longueur comprise entre 5 et 10 % de la longueur initiale pour déterminer la longueur  $l_1$  à partir de laquelle l'éprouvette commence à exercer une force sur les mâchoires et détectée par l'appareil.

55 [0060] On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le stratum cornéum 2 mg d'une composition aqueuse à 7 % en poids de polymère. Après évaporation totale de la composition, on tracte l'éprouvette dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour déterminer également la longueur  $l_2$  pour l'éprouvette traitée.

[0061] Le pourcentage de rétraction est déterminé par le rapport : 100 X  $(l_2 - l_1)/l_1$ .

Exemple 1 :

[0062] On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

5	- cire de son de riz	7 g		
	- cire de carnauba	7 g		
	- cire de Candelilla	2,8 g		
	- stéarate de triéthanolamine	8,4 g		
	- cire d'abeille	6 g		
10	- hydrolysat de protéine de blé vendu sous la dénomination "Tritisol" par la société CRODA		0,31 g MA	
	- hydroxyéthyl cellulose	1,5 g		
	- pigments	8 g		
	- conservateurs	qs		
	- eau qsp	100 g		

15 [0063] Les cires, le tensioactif et les conservateurs ont été fondus et mélangés ensemble à 90 °C. Les pigments ont été dispersés dans le mélange fondu à 90 °C. Le Tritisol et l'hydroxyéthylcellulose ont été dissous dans l'eau à froid. La phase aqueuse a ensuite été chauffée à 90 °C et versée dans le mélange fondu sous agitation, tout en maintenant la température vers 90 °C jusqu'à homogénéité. Puis la composition a été refroidie à température ambiante.

20 [0064] On a ainsi obtenu un mascara se présentant sous la forme d'une dispersion cires-dans-eau dont les particules de cires ont une taille supérieure à 1,5 µm.

[0065] En appliquant le mascara sur les cils, on a constaté que ceux-ci présentaient un très bon recouvrement et un maquillage chargé : les cils présentent une bonne épaisseur de maquillage.

25 Exemple 2:

[0066] On prépare un mascara ayant la composition suivante :

30	- cire de son de riz	10 g		
	- cire de carnauba	8 g		
	- cire de Candelilla	1 g		
	- stéarate de triéthanolamine	9 g		
	- cire d'abeille	4 g		
	- hydrolysat de protéine de blé vendu sous la dénomination "Tritisol" par la société CRODA		0,4 g MA	
35	- hydroxyethylcellulose	1,5 g		
	- pigments	5 g		
	- conservateurs	qs		
	- eau qsp	100 g		
	- dimethicone copolyol vendu sous la dénomination " Q2-5520 " par la société Dow Corning		0,3 g	

40 [0067] On obtient ainsi un mascara conférant un bon recouvrement aux cils après l'application. Le maquillage déposé sur les cils est épais et présente une bonne tenue dans le temps.

Exemple 3:

45 [0068] On prépare un mascara ayant la composition suivante :

50	- cire de son de riz	8 g		
	- cire de carnauba	8 g		
	- cire de paraffine	2 g		
	- stéarate de triéthanolamine	9 g		
	- cire d'abeille	3 g		
	- copolymère de diglycol/cyclohexane diméthanol/ isophthalates/sulfoisophthalates vendu sous la dénomination " Eastman AQ-55S " par la société Eastman	1 g		
55	- hydroxyéthylcellulose	1,2 g		
	- pigments	7 g		
	- conservateurs	qs		
	- eau qsp	100 g		

[0069] Après l'application de ce mascara sur les cils, on constate un bon recourbement des cils ainsi qu'un maquillage épais déposé sur les cils.

**Exemple 4 (invention) :**

5

[0070] On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

-	cire de carnauba	20,1 g		
-	monostéarate de glycérol polyoxyéthyléné (30 OE) (TAGAT S de la société GOLDSCHMIDT)		6,71 g	
10	hydroxyéthylcellulose (Cellosize QP4400M de la société AMERCHOL°		1 g	
-	gomme arabique	1,5 g		
-	panthénol	1 g		
-	pigment	5 g		
-	soude qs pH 7			
15	conservateur	qs		
-	eau qsp	100 g		

**Exemple 5 : (comparatif)**

20 [0071] On a préparé une microdispersion de cire, comme décrite dans la demande EP-A-557196, ayant la composition suivante :

-	cire de carnauba	22,5 g		
-	Tagat S	7,5 g		
25	conservateur	qs		
-	eau qsp	100 g		

[0072] La microdispersion de cire présente une granulométrie moyenne de particules de cire de 283 nm.

[0073] Puis on a préparé, avec la microdispersion de cire, un mascara ayant la composition suivante :

30

-	microdispersion de cire	89,5 g		
-	hydroxyéthylcellulose (Cellosize QP4400M de la société AMERCHOL°		1 g	
-	gomme arabique	1,5 g		
-	panthénol	1 g		
35	-	pigment	5 g	
-	soude qs pH 7			
-	conservateur	qs		
-	eau qsp	100 g		

40 [0074] On a maquillé des cils à l'aide des compositions des exemples 4 et 5 et comparé les résultats de maquillage obtenu : on a constaté que seuls les cils maquillés avec la composition de l'exemple 4 (invention) présentent un maquillage épais et recourbant.

**Exemples 6 à 9 :**

45

[0075] On a préparé 3 mascaras selon l'invention (exemples 6 à 8) et un mascara ne faisant pas partie de l'invention (exemple 9) ayant la composition suivante :

50

		Exemple 6 (invention )	Exemple 7 (invention )	Exemple 8 (invention )	Exemple 9 (hors invention)
55	cire de carnauba	20.1 g	8.375 g	8.375 g	9 g
cire d'abeille	-	-	-	-	11.1 g
cire de son de riz	-	8.375 g	8.375 g	-	

(suite)

		Exemple 6 (invention )	Exemple 7 (invention )	Exemple 8 (invention )	Exemple 9 (hors invention)
5	cire de candellila	-	3.35 g	3.35 g	-
10	acide stéarique	4.65 g	4.65 g	4.65 g	4.65 g
15	triethanolamine	2.05 g	2.05 g g	2.05 g g	2.05 g
20	eau	qsp 100 g	qsp 100 g	qsp 100 g	qsp 100 g
25	conservateur	0.3 g	0.3 g	0.3 g	0.3 g
30	oxyde de fer noir	5 g	5 g	5 g	5 g
35	hydroxyéthylcellulose (Cellosize QP4400M d'Amerchol)	1 g	1 g	0.7 g	1 g
40	gomme arabique	1.5 g	1.5 g	1.5 g	1.5 g
45	Hydrolysat de protéine de blé Tritisol	-	-	0.3g MA	-
50	panthenol	1 g	1 g	1 g	1 g
55	TOTAL	100 g g	100 g	100 g	100 g

[0076] On a maquillé des cils à l'aide des compositions des exemples 6 à 9 et comparé les résultats de maquillage obtenu : on a constaté que les cils maquillés avec les compositions des exemples 6 à 8 (invention) présentent un maquillage plus épais et plus recourbant que celui obtenu avec la composition de l'exemple 9 (ne faisant pas partie de l'invention).

30

#### Revendications

1. Utilisation d'une composition de mascara pour recourber et épaisseur les fibres kératiniques, notamment les cils, ladite composition comprenant :
  - 35 - (i) une émulsion cires-dans-eau d'au moins une cire I, ou un mélange de cires I, ayant une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 7,5 et un point de fusion allant de 70 °C à 110 °C, ladite cire I étant au moins une cire (la, Ib) ayant un point de fusion allant de 77 °C à 110 °C, ladite cire I, ou leurs mélanges, étant présent en une teneur d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, la cire, ou leur mélange, étant sous forme de particules ayant une taille au moins supérieure ou égale à 1 µm,
  - (ii) au moins 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un système polymérique contenant un polymère filmogène, ledit système polymérique étant apte à former un film produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum comeum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %.
- 40 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la composition comprend au moins une cire (la) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 77 °C et inférieur à 83 °C.
3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la cire (la) est la cire de son de riz.
- 45 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend au moins une cire (lb) ayant un point de fusion allant de 83 °C à 110 °C.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire (lb) est choisie dans le groupe formé par la cire d'Ouricuri, la cire de carnauba, les cires de Montan.
- 55 6. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, caractérisée par le fait que la cire (lb) est la cire de carnauba.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend un mélange d'au moins une cire (Ia) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 77 °C et inférieur à 83 °C et au moins une cire (Ib) ayant un point de fusion allant de 83 °C à 110 °C.
- 5 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit mélange de cires (Ia, Ib) comprend de 35 % à 65 % en poids de cire (Ia), par rapport au poids total dudit mélange de cires I, et de 65 % à 35 % en poids de cire (Ib).
- 10 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend au moins une cire (Ic) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 70 °C et inférieur à 77 °C.
- 10 10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée par le fait que ledit mélange de cire (Ia, Ib, Ic) comprend de 5 % à 20 % en poids de cire (Ic) par rapport au poids total dudit mélange de cires (Ia, Ib, Ic).
- 15 11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que la cire (Ic) est la cire de Candelilla.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire (I), ou leurs mélanges, est présente en une quantité d'au moins 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la taille des particules de cires est supérieure ou égale à 1,5 µm.
- 25 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères d'origine végétale, les polymères d'origine animale, les polymères radicalaires, les polycondensats.
- 15 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible.
- 30 16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les protéines, les hydrolysats de protéine, la chitine et ses dérivés, les polyester-polyuréthanes, les sulfopolyesters.
- 35 17. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un hydrolysat de protéine de blé.
18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend au moins une cire II ayant un point de fusion supérieur ou égal à 50 °C et inférieur à 70 °C et une pénétrabilité à l'aiguille supérieure à 7,5.
- 40 19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le rapport pondéral (poids de cires I /poids de cire II) va de 2 à 5.
20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un agent épaississant.
- 45 21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un tensioactif siliconé ayant un HLB allant de 8 à 16.
- 50 22. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le tensioactif siliconé est un diméthicone copolymère.
23. Composition de mascara comprenant :
- 55 (i) une émulsion cires-dans-eau d'au moins un mélange de cires I ayant une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 7,5, et un point de fusion allant de 70 °C à 110 °C, ledit mélange de cires I contenant au moins une première cire (Ia) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 77 °C et inférieur à 83 °C, une deuxième cire (Ib) ayant un point de fusion allant de 83 °C à 110 °C, et une troisième cire (Ic) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 70 °C et inférieur à 77 °C, ledit mélange de cires I étant présent en une teneur d'au moins 10 % en

poids par rapport au poids total de la composition, ledit mélange de cires I étant sous forme de particules ayant une taille au moins supérieure ou égale à 1,5 µm,  
 (ii) au moins 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un système polymérique contenant un polymère filmogène, ledit système polymérique étant apte à former un film produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum cornéum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %.

- 5            24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la première cire (Ia) est la cire de son de riz.
- 10          25. Composition selon la revendication 23 ou 24, caractérisée par le fait que la deuxième cire (Ib) est choisie dans le groupe formé par la cire de Carnauba, la cire d'Ouricuri, les cires de Montan.
- 15          26. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisée par le fait que la deuxième cire (Ib) est la cire de carnauba.
- 20          27. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que la troisième cire (Ic) est la cire de Candelilla.
- 25          28. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, dudit mélange de cires I.
- 30          29. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que les première, deuxième et troisième cires (Ia, Ib, Ic) sont présentes selon un rapport pondéral (poids/poids total de cire I) allant respectivement de :
- 35          -      cire (Ia) : 0,35 à 0,5,  
               -      cire (Ib) : 0,35 à 0,5,  
               -      cire (Ic) : 0,05 à 0,2.
- 40          30. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, caractérisée par le fait que la taille des particules de cires est supérieure ou égale à 1,5 µm.
- 45          31. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 30, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères d'origine végétale, les polymères d'origine animale, les polymères radicalaires, les polycondensats.
- 50          32. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 31, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible.
33. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 32, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les protéines, les hydrolysats de protéine, la chitine et ses dérivés, les polyester-polyuréthanes, les sulfopolysters.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 33, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un hydrolysat de protéine de blé.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 34, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une cire II ayant un point de fusion allant supérieur ou égal à 50 °C et inférieur à 70 °C et une pénétrabilité à l'aiguille supérieure à 7,5.
36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que le rapport pondéral (poids de cires I / poids de cire II) va de 2 à 5.
37. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 36, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un agent épaississant.
38. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 37, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un tensioactif siliconé ayant un HLB allant de 8 à 16.

**EP 0 928 607 A1**

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que le tensioactif siliconé est un diméthicone co-polyol.

5     40. Produit de mascara comprenant un réservoir, contenant une composition de mascara, et système d'application de ladite composition sur les fibres kératiniques, notamment les cils, caractérisé par le fait que la composition est une composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 39.

10    41. Procédé de maquillage des fibres kératiniques, notamment des cils, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques une composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 39.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 3146

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)		
X	GB 2 123 290 A (L'OREAL) 1 février 1984 * abrégé * * exemples 1,13 * * revendications 1,3,6,8,11,17-19 *	1,4-6	A61K7/032 A61K7/48		
Y	--- EP 0 655 234 A (L'OREAL) 31 mai 1995 * abrégé * * page 5, ligne 33 - ligne 37 * * revendications *	1-10, 16, 18, 20-27, 30-32, 34-41			
D, Y	EP 0 557 196 A (L'OREAL) 25 août 1993 * abrégé * * page 6, ligne 39 - ligne 40 * * page 8, ligne 10 - ligne 12 * * page 9; exemple D *	1,4-6, 11, 13-15, 17-22, 24,25, 30-32, 34-41	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) A61K		
A	EP 0 530 084 A (L'OREAL) 3 mars 1993 * revendications; exemples *	1-41 -/-			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
BERLIN	16 avril 1999	Pelli Wablat, B			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : amère-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 3146

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	EP 0 663 202 A (L'OREAL) 19 juillet 1995 * abrégé * * colonne 6, ligne 18 - ligne 21 * * colonne 6, ligne 36 - ligne 43 * * colonne 7, ligne 16 - ligne 20 * * page 13; exemple 3 * * revendications *	1-41	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
BERLIN	16 avril 1999	Pelli Wablat, B	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antécédent technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 3146

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-04-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2123290 A	01-02-1984	LU 84210 A AT 395676 B AT 221083 A AU 559588 B AU 1586183 A BE 897050 A CA 1208832 A CH 658186 A DE 3321650 A FR 2528699 A JP 1764896 C JP 4045484 B JP 59007107 A NL 8302171 A US 4871536 A	07-03-1984 25-02-1993 15-07-1992 12-03-1987 22-12-1983 15-12-1983 29-07-1986 31-10-1986 22-12-1983 23-12-1983 11-06-1993 27-07-1992 14-01-1984 16-01-1984 03-10-1989
EP 0655234 A	31-05-1995	FR 2712805 A AT 172633 T BR 9404710 A CA 2136392 A CN 1109736 A DE 69414225 D ES 2124863 T HU 72005 A, B JP 2786402 B JP 7187956 A PL 305952 A US 5620693 A	02-06-1995 15-11-1998 01-08-1995 25-05-1995 11-10-1995 03-12-1998 16-02-1999 28-03-1996 13-08-1998 25-07-1995 29-05-1995 15-04-1997
EP 0557196 A	25-08-1993	FR 2687569 A AT 132360 T CA 2089984 A DE 69301166 D DE 69301166 T ES 2082598 T JP 6009341 A US 5849278 A US 5858338 A	27-08-1993 15-01-1996 22-08-1993 15-02-1996 29-08-1996 16-03-1996 18-01-1994 15-12-1998 12-01-1999
EP 0530084 A	03-03-1993	FR 2680681 A AT 135563 T DE 69209194 D DE 69209194 T DK 530084 T ES 2084307 T GR 3019890 T	05-03-1993 15-04-1996 25-04-1996 02-10-1996 20-05-1996 01-05-1996 31-08-1996

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 3146

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-04-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0530084 A		JP	5194148 A	03-08-1993
EP 0663202 A	19-07-1995	FR	2715063 A	21-07-1995
		AT	168882 T	15-08-1998
		DE	69503669 D	03-09-1998
		DE	69503669 T	25-03-1999
		ES	2121616 T	01-12-1998
		JP	2594516 B	26-03-1997
		JP	7324017 A	12-12-1995
		US	5747013 A	05-05-1998